

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-322588

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl.

C25D 11/04  
C25D 11/10  
H01G 9/04  
H01L 21/283

(21)Application number : 05-110241

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1993

(72)Inventor : UE MAKOTO  
TAKEDA MASAYUKI  
ASAHINA HITOSHI

## (54) ALUMINUM OXIDE COATING FILM HIGH IN DIELECTRIC CONSTANT AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce an aluminum oxide coating film which is high in dielectric constant and has a specific inductive capacity and carbon content by anodizing aluminum in a substantially anhydrous nonaqueous electrolyte containing an aliphatic dicarboxylate.

CONSTITUTION: Aluminum is anodized in a substantially anhydrous nonaqueous electrolyte containing an aliphatic dicarboxylate and having a water content of  $\leq 0.1\text{wt.}\%$ . A 2-5C compd. such as an alkali metal salt of maleic acid is preferably used as the aliphatic dicarboxylate, and an amount of dissolution is preferably 5-40%. A polar solvent such as N-methylformamide is preferably used as a nonaqueous solvent of the electrolyte. The anodizing is executed at room temp.  $-150^{\circ}\text{C}$  and 0.5-50mA/cm<sup>2</sup> current density, and an oxide layer having a film thickness of  $\leq 500\text{nm}$  is formed. In this way, the aluminum oxide coating film having  $\geq 11$  specific inductive capacity, 5-50% carbon content and high dielectric constant is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【物件名】

刊行物 3

刊行物 3

【添付書類】



(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-322588

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/04	3 0 2			
	11/10			
H 0 1 G 9/04	3 0 1			
H 0 1 L 21/283		C 7376-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-110241

(22)出願日 平成5年(1993)5月12日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 武田 政幸

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 朝比奈 均

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 高誘電率酸化アルミニウム被膜及びその製法

(57)【要約】

【構成】 比誘電率11以上で炭素含有量5～50重量%である高誘電率酸化アルミニウム被膜及び、脂肪族ジカルボン酸塩を含んでなる実質的に無水の非水系電解液中でアルミニウムを電解陽極酸化することを特徴とする同酸化アルミニウム被膜の製造方法。

【効果】 本発明の方法によれば、従来の水系化成用電解液で形成した絶縁皮膜より高い比誘電率の皮膜を形成でき、本発明の高誘電率酸化アルミニウムを用いることにより、同一サイズで高い静電容量あるいは同一静電容量で小さいサイズのアルミ電解コンデンサを実現することが可能になる。

(2)

特開平6-322588

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 比誘電率11以上で炭素含有量5～50重量%である高誘電率酸化アルミニウム被膜。

【請求項2】 脂肪族ジカルボン酸塩を含んでなる実質的に無水の非水系電解液中でアルミニウムを電解陽極酸化することを特徴とする高誘電率酸化アルミニウム被膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高誘電率酸化アルミニウム被膜及びその製法に関する。高誘電率酸化アルミニウムは、高い静電容量の要求される電解コンデンサやプリント基板上の印刷コンデンサ、半導体などの誘電体としての応用が期待される。

## 【0002】

【従来の技術】 アルミニウムの陽極酸化は古くから良く知られた原理であり、工業的に多方面に利用されている。陽極酸化は通常、水系の電解液中で実施され、使用する電解液の種類によってポーラス型とバリアー型といわれる大別して2種類の酸化被膜が形成されることが知られている。バリアー型被膜は緻密で電気絶縁性が高いので、アルミ電解コンデンサに应用されている。

【0003】 アルミ電解コンデンサは、電気化学的あるいは化学的に表面を粗面化したアルミ箔を硫酸系、磷酸系あるいはアジピン酸系の水溶液で陽極酸化処理し、酸化アルミ被膜層を形成した化成箔を陽極側電極に用いている。誘電体の静電容量は、 $C = \epsilon \cdot \epsilon_r \cdot A / d$ （ただし、 $C$ 、 $\epsilon$ 、 $\epsilon_r$ 、 $A$ 、 $d$ はそれぞれ静電容量真空誘電率、比誘電率、電極面積、誘電体の厚さである。）によって定義される。

【0004】 高い静電容量を得るためには、誘電体の比誘電率を向上させるか、表面積を拡大するか、薄くするかいずれの方法になる。現実には、酸化アルミの比誘電率は7～10とほぼ一定であり、また、酸化被膜を薄くすると耐電圧が低下するので、電極表面積を電解エッチングで拡大することで高静電容量化が達成されてきた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年の電子機器の軽薄短小化の流れのなかで、アルミ電解コンデンサもチップ化、小型化の要求が強く、そのためにはアルミ電極箔の高静電容量化が望まれている。また、プリント基板回路あるいは半導体回路のコンデンサ部分にも同様な課題がある。本発明は、このような要請に応え得る高誘電率酸化アルミニウム被膜及びその製法を提供しようというものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、比誘電率11以上で炭素含有量5～50重量%である高誘電率酸化アルミニウム被膜及びその製法を提供するものであ

る。本発明の高誘電率酸化アルミニウム被膜は、従来の酸化アルミニウム被膜に比べ比誘電率が高く、11以上の比誘電率を有する。本発明の酸化アルミニウム被膜をアルミ電解コンデンサに用いる場合の被膜の膜厚は耐電圧を考慮して任意に定められるが、一般に500nm以下である。また、必要に応じ、電解エッチングで電極の表面積を拡大することができる。

【0007】 又、本発明の高誘電率酸化アルミニウム被膜は、脂肪族ジカルボン酸塩を含んでなる実質的に無水の非水系電解液中でアルミニウムを電解陽極酸化することにより得られる。本発明の方法に用いる非水系電解液としては、脂肪族ジカルボン酸塩の非水系溶媒溶液または低融点脂肪族ジカルボン酸塩の溶融塩が用いられる。

【0008】 非水系溶媒としては、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等のアミド溶媒；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート溶媒；エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール溶媒；3-メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル等のニトリル溶媒；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等のリン酸エステル溶媒；及び、これらの2種以上の溶媒の混合物等の極性溶媒、並びに、ヘキサン、トルエン、シリコンオイル等の非極性溶媒を例示することが出来るが、脂肪族ジカルボン酸塩を溶解し易い極性溶媒の方が好ましい。

【0009】 脂肪族ジカルボン酸塩としては、炭素数2～5の低分子のカルボン酸の塩が好ましい。具体的には、マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、スルホニウム塩等を例示することが出来る。溶媒に対する脂肪族ジカルボン酸塩の溶解量は、得べき電解液の電導度、火花電圧により異なるが、一般的に飽和濃度以下、好ましくは5～40重量%である。また、融点が低い脂肪族ジカルボン酸塩、例えば、マレイン酸のトリエチルメチルアンモニウム塩等を用いる時は無溶媒の溶融塩の形で使用しても良い。

【0010】 電解液の電導度は、一般に、0.1～100、好ましくは1～50mS/cmの範囲であり、電解液の火花電圧は、10V以上、好ましくは100V以上である。火花電圧は、電解液の濃度を下げることにより約300Vまで上げることは可能であるが、電解液の抵抗が増大し電解時の発熱が激しくなり電力損失も大きくなるので、実用的には化成電圧が200V以下が好ましい。

【0011】 また、高誘電率酸化アルミニウムを得た

3

めには、電解液は実質的に無水である必要があり、具体的には、電解液の含水量は0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下に規制することが必要である。水分が多すぎると水分を酸素源とする通常の酸化被膜を形成する傾向になるので、得られる酸化アルミニウム被膜の静電容量および比誘電率が低下する。

【0012】陽極酸化は一般的に、上記の電解液中で、室温～150℃の温度範囲で、電流密度0.5～50mA/cm<sup>2</sup>の範囲で行われる。電解陽極酸化時間は電極面積により定められる。上記の方法により、比誘電率1以上で、炭素含有量5～50重量%の高誘電率酸化アルミニウム被膜を得ることができる。

【0013】

【作用】非水系電解液中でのアルミニウムの陽極酸化において、非水系電解液中の水分が微量な時には、電解質であるカルボン酸が酸化アルミ被膜中に大量に取り込まれること、つまり、従来、酸化アルミ形成の酸素源としては水であるとの定説に対し、水が存在しない系あるいは微量な系ではカルボン酸が酸素源となりうること、また、その結果、カルボン酸とアルミニウムのイオンの結合による極性向上効果により、大幅に酸化アルミニウムの比誘電率および静電容量が増加することによる。

【0014】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

(実施例1) 1モル濃度のマレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム塩を含むγ-ブチロラクトン溶液を調製し、電解液中の水分を0.01重量%に調節した。この電解液の25℃における電導度及び0.5mA/cm<sup>2</sup>でのアルミ箔の火花電圧はそれぞれ73Ωcm、145Vであった。この電解液を使用して、アルミ箔を5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で75Vまで陽極酸化して化成箔を得た。

【0015】得られた酸化アルミニウム層を有する化成箔の、10%アジピン酸水溶液に同一の化成箔を浸しLCRメーターで測定した、120Hzにおけるみかけの静電容量は2.98μF/cm<sup>2</sup>であった。また、酸化被膜をアルミ地金より剥離し、元素分析をしたところ、酸化

(3)

特開平6-322588

4

被膜中の炭素分は18.0重量%であった。また、化成箔の断面TEM写真をとることにより酸化被膜の厚さを測定したが、被膜厚さは均一ではなく60から100nmであった。

【0016】(比較例1) 実施例1において、水分量を1%とした電解液(25℃における電導度及び0.5mA/cm<sup>2</sup>でのアルミ箔の火花電圧はそれぞれ71Ωcm、81V)を用いた他は実施例1と同様にしてアルミ箔を陽極酸化した。この化成箔の120Hzにおけるみかけの静電容量は0.094μF/cm<sup>2</sup>であった。また、酸化被膜をアルミ地金より剥離し元素分析をしたところ、酸化被膜中の炭素分は2.5重量%であった。また、化成箔の断面TEM写真をとることにより酸化被膜の厚さを測定したが、約80nmであった。実施例1及び比較例1で得られた化成箔の表面積をn-ブチルベンゼン吸着法

【野中、表面技術、41、78(1990)】で測定した結果、実施例1の化成箔の方が比較例1の化成箔より2.3倍大きいことが判明した。この結果より、実施例1の酸化被膜の比誘電率は比較例2の被膜より約15倍高いことが判明した。

【0017】(比較例2) 実施例1において、化成用電解液としてアルミ電解コンデンサ用化成箔の製造に使用されている10重量%のアジピン酸ジアンモニウム水溶液を用いた他は実施例1と同様にしてアルミ箔を陽極酸化した後、500℃で3分間加熱した。この化成箔の120Hzにおけるみかけの静電容量は0.088μF/cm<sup>2</sup>であった。また、酸化被膜をアルミ地金より剥離し元素分析をしたところ、酸化被膜中の炭素分は1.0重量%以下であった。

【0018】

【発明の効果】本発明の方法によれば、従来の水系化成用電解液で形成した絶縁皮膜より高い比誘電率の皮膜を形成でき、本発明の高誘電率酸化アルミニウムを用いることにより、同一サイズで高い静電容量あるいは同一静電容量で小さいサイズのアルミ電解コンデンサを実現することが可能になる。